

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

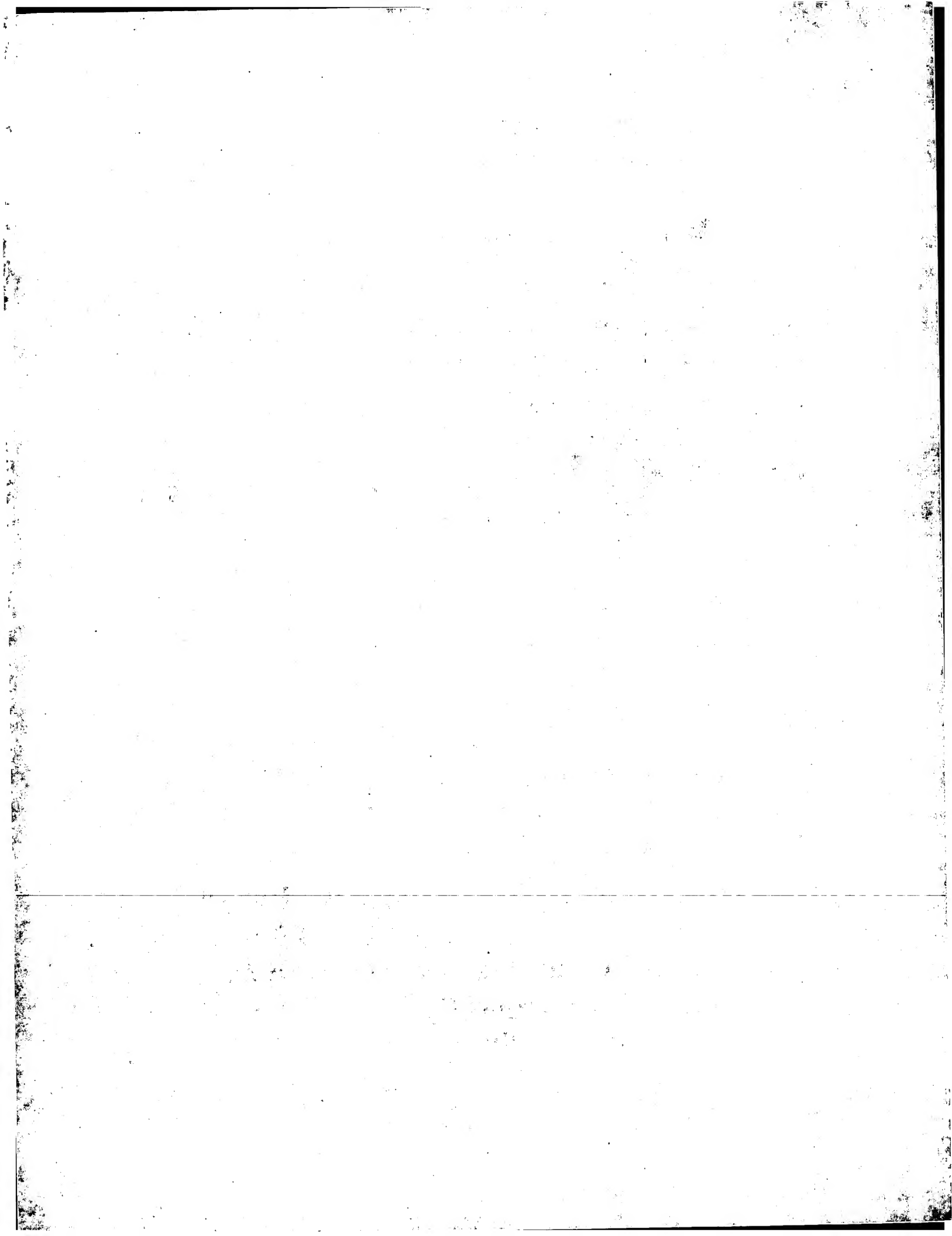
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



Query/Command : prt fu

-----  
1 / 1 WPAT - ©Thomson Derwent

AN - 1978-18098A [10]

TI - Water resistant pullulan prepn. - by treatment with an aq. and/or alcoholic soln.  
contg. divalent metal ion(s)

DC - A11

PA - (HAYB ) HAYASHIBARA BIOCHEMICAL LAB

(SUMO ) SUMITOMO CHEM CO LTD

IN - MORI AT; NAKAE K; NAMAZUE IT

NP - 4

NC - 4

PN - DE2737947 A 19780302 DW1978-10 \*

JP53026867 A 19780313 DW1978-17

FR2362888 A 19780428 DW1978-21

GB1559644 A 19800123 DW1980-04

PR - 1976JP-0101301 19760824

IC - C08J-005/18 C08J-007/12 C08K-003/10 C08L-005/00 D06M-011/00

AB - DE2737947 A

Pullulan (I), its water soluble derivs. (II), polyuronic acid (III) and its wate sol. salts (IV)  
are made water resistant by treating the polymers during or after moulding with an aq.  
and/or alcoholic soln. contg.  $\geq 1$  divalent metal ion.

Water resistance is improved without a redn. in e.g. the gas impermeability or edibility.

The compsn. may be used for films, fibres, bottles and pipes.

MC - CPI: A03-A A11-C04D

UP - 1978-10

UE - 1978-17; 1978-21; 1980-04



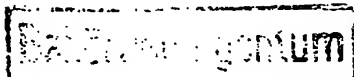
⑤

Int. Cl. 2:

C 08 L 5/00

①⑨ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 27 37 947 A 1

⑪

# Offenlegungsschrift 27 37 947

⑫

Aktenzeichen:

P 27 37 947.1

⑬

Anmeldetag:

23. 8. 77

⑭

Offenlegungstag:

2. 3. 78

⑮

Unionspriorität:

⑮ ⑮ ⑮

24. 8. 76 Japan 101301-76

⑯

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von wasserbeständigen Formteilen auf Basis Pullulan

⑰

Anmelder:

Sumitomo Chemical Co., Ltd., Osaka;  
Hayashibara Biochemical Laboratories, Inc., Okayama (Japan)

⑱

Vertreter:

Vossius, V., Dr.; Vossius, D., Dipl.-Chem.; Hiltl, E., Dr.; Pat.-Anwälte,  
8000 München

⑲

Erfinder:

Mori, Atsuo, Takatsuki; Namazue, Isamu, Toyonaka; Nakae, Kiyohiko;  
Terazawa, Takayuki; Ochiai, Hidekazu; Takatsuki (Japan)

DE 27 37 947 A 1

VOSSIUS · VOSSIUS · HILTL  
PATENTANWÄLTE

SIEBERTSTRASSE 4 · 8000 MÜNCHEN 80 · PHONE: (039) 47 40 78  
CABLE: BENZOLPATENT MÜNCHEN · TELEX 5-2948 VOPAT D

2737947

5 u.Z.: M 328 (Vo/kä)  
Case: A 2517-04

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LTD.,  
Osaka, Japan

10 und

HAYASHIBARA BIOCHEMICAL LABORATORIES, INC.,  
Okayama, Japan

15 " Verfahren zur Herstellung von wasserbeständigen Formteilen auf Basis Pullulan "

Priorität: 24. 8. 1976, Japan, Nr. 101 301/76

20

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von wasserbeständigen Formteilen auf Basis Pullulan, d a d u r c h g e k e n n -  
25 z e i c h n e t, daß man entweder eine Pullulan oder dessen wasserlösliches Derivat sowie ein Polyuronid oder dessen wasserlösliches Salz enthaltende Formmasse bei oder nach der Formgebung mit einer wäßrigen und/oder alkoholischen Lösung eines mindestens zweiwertigen Metallions behandelt.

30

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Pullulan oder dessen wasserlösliches Derivat mit  
einem Durchschnittsmolekulargewicht von 10 000 bis 3 000 000  
35 verwendet.

L 809809/0892 J

2737947

- 1 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
man als Polyuronid Alginsäure, Pectinsäure, Heparin, Hyalu-  
ronsäure, Chondroitinsulfat, Gummi arabicum oder Xanthan-  
gummi verwendet.
- 5 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
man als wasserlösliches Pullulanderivat einen Carboxymethyl-  
äther, Methyläther, Hydroxypropyläther oder Hydroxyäthyläther  
von Pullulan mit einem Substitutionsgrad von höchstens 2 ver-  
10 wendet.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
man als wasserlösliches Salz des Polyuronids ein Alkalime-  
tall-, Silber- oder Ammoniumsalz verwendet.
- 15 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
man als Polyuronid Natriumalginat verwendet.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
20 man das Polyuronid oder dessen wasserlösliches Salz und das  
Pullulan oder dessen wasserlösliches Derivat in einem Ge-  
wichtsverhältnis von 0,1 : 99,9 bis 1 : 1 einsetzt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
25 man ein mindestens zweiwertiges Metallion eines Metalles der  
Gruppe Ib, IIa, IIb, IIIb, IVb, VIIa oder VIII des Perioden-  
systems verwendet.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß  
30 man als Metallionen Calcium-, Barium-, Palladium-, Kupfer-,  
Strontium-, Cadmium-, Zink-, Calcium-, Nickel-, Kobalt- oder  
Manganionen verwendet
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
35 man ein Gemisch von Pullulan oder dessen wasserlöslichem De-  
rivat, Wasser und mind stens einem Polyuronid oder dessen

809809/0892

2737947

- 1 wasserlöslich m Salz zu einem Formteil verformt, das erhal-  
tene Formteil in eine wäßrige und/oder alkoholische Lösung  
eines mindestens zweiwertigen Metallions taucht oder das  
Formteil mit der Lösung beschichtet oder spritzt und hierauf  
5 das Formteil trocknet.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
man ein Gemisch von Pullulan oder dessen wasserlöslichem Deri-  
vat, Wasser und mindestens einem Polyuronid oder dessen was-  
10 serlöslichem Salz als Formteil in eine wäßrige und/oder al-  
koholische Lösung eines mindestens zweiwertigen Metallions  
extrudiert und sodann das erhaltene Formteil trocknet.

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
15 man ein Gemisch von 99,5 bis 70 Gewichtsteilen Pullulan mit  
einem Durchschnittsmolekulargewicht von 30 000 bis 1 000 000  
sowie 0,5 bis 30 Gewichtsteile Natriumalginat einsetzt, wob i  
das Gemisch 10 bis 99 Gewichtsprozent Wasser enthält, und als  
zweiwertige Metallionen Calciumionen verwendet.

20

13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
man ein aus einem Gemisch von 99,5 bis 70 Gewichtsteilen  
Pullulan mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 30 000  
bis 1 000 000 sowie 0,5 bis 30 Gewichtsteilen Natriumalginat  
25 und 10 bis 99 Gewichtsprozent Wasser, bezogen auf das Gemisch,  
hergestelltes Formteil einsetzt und als zweiwertige Metall-  
ionen Calciumionen verwendet.

30

35



VOSSIUS · VOSSIUS · HILTL  
PATENTANWÄLTE

SIEBERTSTRASSE 4 · 8000 MÜNCHEN 88 · PHONE: (089) 47 40 75  
CABLE: BENZOLPATENT MÜNCHEN · TELEX 5-29453 VOPAT D

2737947

4

5 u.Z.: M 328  
Case: A 2517-04

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LTD.,  
Osaka, Japan

10 und

HAYASHIBARA BIOCHEMICAL LABORATORIES, INC.,  
Okayama, Japan

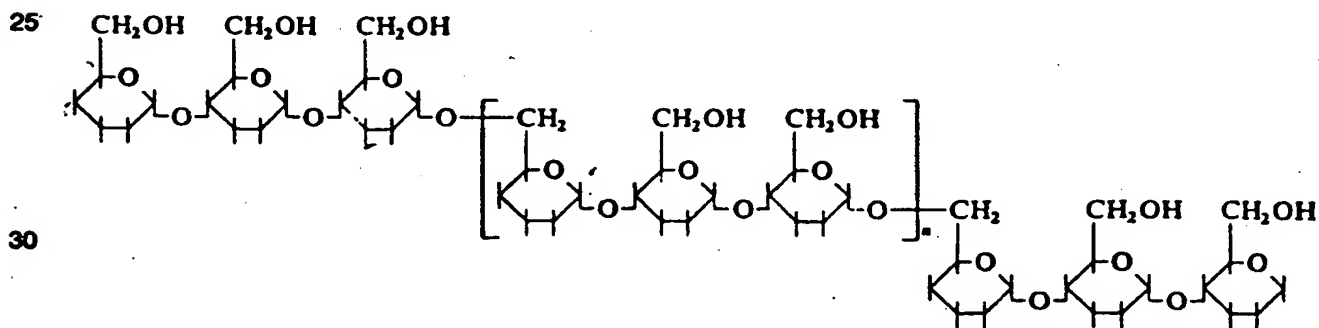
---

15 " Verfahren zur Herstellung von wasserbeständigen Formteilen auf Basis Pullulan "

---

Zur Herstellung von Formteilen wird seit kurzem Pullulan  
20 eingesetzt; vgl. DT-OSen 2 235 991 und 2 504 116.

Pullulan ist ein Polymeres von  $\alpha$ -1,6-verknüpfter Maltotriose, einem Trimeren der Glucose. Es hat folgende Strukturformel:



n ist eine ganze Zahl, die den Polymerisationsgrad angibt.

35

809809/0892

- 1 Im allgemeinen hat sie einen Wert von 20 bis 10 000.

Pullulan ist in kaltem Wasser leicht löslich und bildet wäßrige Lösungen mit sehr niedriger Viskosität, die auch bei  
5 längerem Stehen sehr stabil sind und nicht gelieren oder retrogradieren. Pullulan läßt sich gut zu durchsichtigen Folien hoher Festigkeit und niedriger Durchlässigkeit gegenüber Sauerstoff und Stickstoff verarbeiten. Pullulan ist ein  
nahezu idealer Kunststoff, der ungiftig und eßbar ist und  
10 rückstandsfrei verbrennt bzw. im Erdreich abgebaut wird; vgl. Chem. Eng. News, Bd. 51, Nr. 52 (1973), S. 40.

Aus Pullulan können Formteile der verschiedensten Art hergestellt werden. Zur Herstellung von dünnwandigen Formteilen  
15 wird Pullulan gegebenenfalls im Gemisch mit Amylose, Polyvinylalkohol oder Gelatine, nach dem in der DT-OS 2 235 991 beschriebenen Verfahren in Wasser gelöst. Vorzugsweise hat die verwendete wäßrige Lösung einen Pullulangehalt von 3 bis 10 Gewichtsprozent. Die wäßrige Lösung wird zu der gewünschten  
20 Gestalt verformt und danach die Gesamtmenge oder die Hauptmenge des Wassers entfernt. Folien werden durch Vergießen einer wäßrigen Pullulanlösung auf ein flaches, horizontales Substrat und Verdampfen des Wassers hergestellt. Pullulan kann auch zu komplizierteren Formteilen, wie Kapseln  
25 oder Flaschen, oder zu Fäden verformt werden.

Der Einsatz von Pullulan ist jedoch auf Gebiete beschränkt, bei denen es nicht auf hohe Beständigkeit gegen Wasser oder Feuchtigkeit ankommt, weil die Löslichkeit von Pullulan in  
30 Wasser zu hoch ist, die aus Pullulan hergestellten Formteile nicht wasser- oder feuchtigkeitsbeständig sind und in feuchter Atmosphäre klebrig werden.

Es ist bekannt, die Wasserbeständigkeit von Pullulan durch  
35 Einführung lipophiler Gruppen oder durch Vernetzung mit Aldehyden, Epoxyverbindungen oder Polycarbonsäuren zu verbessern;

- 1 vgl. US-PS 3 870 537 und DT-AS 2 508 857. Einige der erwünschten Eigenschaften von Pullulan werden jedoch hierbei beeinträchtigt. Beispielsweise ist die Gasundurchlässigkeit von Pullulan verschlechtert, wenn Pullulan durch Einführung
- 5 lipophiler Gruppen wasserunlöslich gemacht wird. Die Eßbarkeit, ein besonders charakteristisches und vorteilhaftes Merkmal des Pullulans, wird durch Einführung lipophiler Gruppen oder durch Vernetzen aufgehoben.
- 10 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Formteilen auf Basis Pullulan zu schaffen, mit dem sich Formteile herstellen lassen, die eine hohe Wasserbeständigkeit aufweisen, ohne daß die anderen erwünschten Eigenschaften des Pullulans, wie Gasundurchlässigkeit und
- 15 Eßbarkeit, aufgehoben werden. Zur Lösung dieser Aufgabe dienen die Merkmale des kennzeichnenden Teils des Anspruchs 1.

Es ist bekannt, daß Polyuronide durch Behandlung mit einer wäßrigen Lösung zweiwertiger Metallionen wasserunlöslich gemacht werden können; vgl. A. Haug u. Mitarb., Acta chem. scand., Bd. 19 (1965), S. 341 bis 351.

Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare wasserlösliche Pullulanderivate sind die Carboxymethyläther, Methyläther,

25 Hydroxypropyläther und Hydroxyäthyläther mit einem Substitutionsgrad von höchstens 2, vorzugsweise höchstens 1. Der Substitutionsgrad bezeichnet die Zahl der verätherten Hydroxylgruppen pro Glucoseeinheit des Pullulans. Der höchstmögliche Substitutionsgrad beträgt 3. Die wasserlöslichen

30 Pullulanderivate werden nach dem in der US-PS 3 873 333 beschriebenen Verfahren hergestellt.

Das Molekulargewicht des erfindungsgemäß eingesetzten Pullulans und seiner wasserlöslichen Derivate ist nicht besonders

35 kritisch. Vorzugsweise werden Produkte mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 10 000 bis 3 000 000, insbesondere 30 000 bis 1 000 000 verwendet.

- 1 Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Polyuronide umfassen Alginsäure, Pectinsäure, Heparin, Hyaluronsäure, Chondroitinsulfate, Gummi arabicum und Xanthangummi. Im Falle wasserunlöslicher Polyuronide werden diese Verbindungen in
- 5 Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere als Alkalimetallsalze, wie der Lithium-, Natrium- und Kaliumsalze, als Silber- oder Ammoniumsalze eingesetzt. Vorzugsweise wird als Polyuronid Alginsäure oder eines ihrer wasserlöslichen Salz
- 10 teile besonders geeignet sind, und diese Verbindung essbar ist. Bei Verwendung der Polyuronide in Form der Salze sind die Natrium- und Kaliumsalze bevorzugt.

- Da die Polyuronide in der Regel aus pflanzlichem oder tierischem Gewebe gewonnen werden, unterliegen ihre chemische
- 15 Struktur und physikalischen Eigenschaften gewissen Schwankungen. Im erfindungsgemäßen Verfahren kann jedoch jedes natürliche Polyuronid eingesetzt werden, unabhängig von seiner Herkunft. Beispielsweise läßt sich Alginsäure aus Seetang ge-
- 20 winnen, und ihre Struktur und physikalischen Eigenschaften unterliegen gewissen Schwankungen, je nach der Art des eingesetzten Seetangs. Im erfindungsgemäßen Verfahren kann jede Alginsäure verwendet werden. Besonders wertvolle Formteile werden bei Verwendung einer Alginsäure erhalten, deren Viskosi-
- 25 tät als 1prozentige wäßrige Lösung 5 bis 1500 Centipoise, vorzugsweise 10 bis 500 Centipoise beträgt, gemessen mit einem Rotationsviskosimeter des B-Typs bei 25°C und 60 U/min.

- Als zweiwertige oder mehrwertige Metallionen werden erfindungsgemäß Metallionen von Metallen der Gruppe Ib, IIa, IIb, IIIb, IVb, VIIa und VIII des Periodensystems verwendet.
- 30 Vorzugsweise Calcium-, Barium-, Palladium-, Kupfer-, Strontium-, Cadmium-, Zink-, Nickel-, Kobalt- und Manganionen. Besonders bevorzugt sind Calciumionen.

- 1 Di wäßrige und/oder alkoholisch Lösung der zweiwertigen  
oder mehrwertigen Metallionen kann durch Auflösen eines Sal-  
zes, beispielsweise eines Metallhalogenids, wie das Chlorid,  
Bromid oder Jodid, eines Hydroxids, Oxids, Sulfats, Nitrats  
5 oder Carbonats oder des Salzes mit einer organischen Säure,  
beispielsweise das Citrat, in Wasser, einem Alkohol, wie  
Äthanol, oder deren Gemisch hergestellt werden. Die Konzen-  
tration der Metallionen beträgt  $10^{-3}$  bis 10 N.
- 10 Formteile können erfindungsgemäß durch Verformen eines Gemi-  
sches von Pullulan oder dessen wasserlöslichem Derivat mit  
Wasser und mindestens einem Polyuronid oder dessen wasserlös-  
lichem Salz, Eintauchen des erhaltenen Formteils in die  
Metallsalzlösung oder Anstreichen oder Spritzen des Formteils  
15 mit der Metallsalzlösung und anschließendes Trocknen des  
Formteils hergestellt werden.

Formteile auf Basis von Pullulan können erfindungsgemäß  
auch durch Extrudieren der Formmasse in eine Metallsalzlö-  
20 sung und anschließendes Trocknen des extrudierten Formteils  
hergestellt werden.

Vor dem Verformen werden das Polyuronid oder dessen wasser-  
lösliches Salz sowie das Pullulan oder dessen wasserlösliches  
25 Derivat mit Wasser homogen vermischt.

Eine Verbesserung der Wasserbeständigkeit von Pullulan läßt  
sich durch Behandlung von Pullulan, das mindestens 0,1 Ge-  
wichtsprozent des Polyuronids enthält, mit der Metallsalz-  
30 lösung erreichen. Das Gewichtsverhältnis von Polyuronid  
oder dessen wasserlöslichem Salz zu Pullulan oder dessen  
wasserlöslichem Derivat beträgt im allgemeinen 0,1 : 99,9  
bis 1 : 1, vorzugsweise 0,5 : 99,5 bis 3 : 7. Dieses Ge-  
misch wird ferner mit Wasser homogen vermischt. Die Konzen-  
35 tration des Gemisches in Wasser kann von 1 bis 90 Gewichts-  
prozent betragen, je nach dem verwendeten Verformungsverfah-

1 ren. Folien- und Plattenmaterial wird beispielsweise durch  
Vergießen einer 1- bis 25gewichtsprozentigen wäßrigen Lösung  
eines Gemisches von Pullulan und Natriumalginat auf eine Wal-  
ze und Hindurchführen des erhaltenen Folien- oder Platten-  
5 materials durch eine 1- bis 20gewichtsprozentige wäßrige  
Calciumchloridlösung erhalten. Das vergossene Folien- oder  
Plattenmaterial kann auch auf einer Walze mit der Calcium-  
chloridlösung in Berührung gebracht werden. Formteile auf Ba-  
sis Pullulan können auch durch Extrudieren eines Gemisches  
10 von Pullulan und Natriumalginat, das 10 bis 40 Gewichtspro-  
zent Wasser enthält, in eine Metallsalzlösung hergestellt  
werden.

15 Im erfindungsgemäßen Verfahren können die verschiedensten  
Formteile, wie Folien, Platten, Fäden, Flaschen, Rohre,  
Schläuche und Stäbe, nach üblichen Verformungsverfahren, wie  
Gießen, Extrudieren, Pressverformen, Spritzgießen oder Blas-  
verformen, hergestellt werden.

20 Die erfindungsgemäß hergestellten Formteile können auch zur  
Herstellung anderer Formteile, wie Schichtstoffe, mehrschich-  
tige Formteile und imprägnierte Produkte, verarbeitet wer-  
den.

25 Zur Herstellung der Formteile auf Basis Pullulan können der  
Formmasse noch übliche Weichmacher einverleibt werden. Bei-  
spiele für geeignete Weichmacher sind mehrwertige Alkohole,  
wie Äthylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Diäthylen-  
glykol, Triäthylenglykol, Polyäthylenglykol, Polypropylen-  
30 glykol und Glycerin, Fettsäureester von Rohrzucker, wie  
Sucrosemonolaurat und Sucrosemonopalmitat, Sorbitanfettsäu-  
reester, wie Sorbitanmonolaurat und Sorbitanmonopalmitat,  
Amine, wie Äthanolamin, Diäthylentriamin, Diäthylentetramin  
und Propylamin, sowie Dimethylsulfoxid. Gegebenenfalls kön-  
35 nen der Formmasse noch weitere übliche Zusatzstoffe und  
Hilfsstoffe einverleibt werden, wie Farbstoffe, Pigmente,

- 1 Antioxidationsmittel, Thermostabilisatoren, UV-Absorptionsmittel und Gleitmittel.

Die Beispiele erläutern die Erfindung.

5

B e i s p i e l 1 bis 3

- 10 Pullulan mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 300 000 und Natriumalginat werden in den nachstehend in Tabelle I angegebenen Mengenverhältnissen miteinander vermischt. Die Gemische werden sodann in den angegebenen Konzentrationen mit Wasser vermischt. Die erhaltenen wäßrigen Lösungen werden auf eine saubere, flache und horizontal angeordnete Platte gegossen und bei Raumtemperatur getrocknet. Sodann werden die erhaltenen Folien etwa 30 Sekunden in eine 5prozentige wäßrige Calciumchloridlösung getaucht, hierauf mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es werden durchsichtige und klare Folien hoher Festigkeit erhalten.

- 20 Die Klebrigkeit der Folien wird nach 24stündiger Behandlung bei 30°C und 90 % relativer Feuchtigkeit bestimmt. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle I zusammengefaßt.

- 25 Die Folien werden ferner 1 Stunde bei 20°C in Wasser gelegt. Die Löslichkeitseigenschaften der Folien in Wasser sind ebenfalls in Tabelle I angegeben.

30

35

Tabell I

Beispiel	Mischungsverhältnis		Konzentration des Gemisches in Wasser, Gew.-%	Klebrigkeit	Löslichkeit
	Pullulan, Gew.-%	Natriumalginat, Gew.-%			
1	95	5	20	nicht	etwas gequollen
2	90	10	20	nicht	etwas gequollen
3	50	50	10	nicht	etwas gequollen
Vergleich*	100	0	20	klebrig	in 1 Minute gelöst
Vergleich*	0	100	4	nicht	etwas gequollen

Anm.: \*) Folien wurden aus Pullulan bzw. Natriumalginat auf die vorstehend beschriebene Weise hergestellt. Die aus Pullulan hergestellte Folie wird nicht in die Calciumchloridlösung getaucht, weil sie sich sofort auflöst.